

Process for manufacturing a lead accumulator

Publication number: EP0736922

Publication date: 1996-10-09

Inventor: SIELEMANN OLAF (DE); NIEPRASCHK HARALD DR (DE); NEMEC-LOSERT PETER (DE)

Applicant: EUROP ACCUMULATEURS (FR)

Classification:

- International: *H01M10/10; H01M10/12; H01M10/06*; (IPC1-7):
H01M10/10; H01M10/12

- european: H01M10/10; H01M10/12U

Application number: EP19960103549 19960307

Priority number(s): DE19951013343 19950408

Also published as:



US5664321 (A1)

EP0736922 (B1)

DE19513343 (C1)

Cited documents:



EP0272474

JP6020715

JP61277172

JP62154476

Report a data error here

Abstract of EP0736922

The battery is mfd. by inserting the electrode plates and the separator plates in a battery casing before filling with sulphuric acid and a gelling agent, for forming a thixotropic electrolyte gel and subsequent sealing of the battery casing. The full amount of the sulphuric acid required for the battery electrolyte is filled in the battery casing after insertion of the electrode plates, with an aqueous silica salt with a solid component of between 15 and 60 % by weight added to obtain the required electrolyte solid conc. The contents of the electrolyte space are mixed homogenously by rotation of the battery, or by short-term overcharging of the battery to obtain a gas discharge.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.10.1996 Patentblatt 1996/41

(51) Int. Cl.⁶: **H01M 10/10, H01M 10/12**

(21) Anmeldenummer: **96103549.0**

(22) Anmeldetag: **07.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **08.04.1995 DE 19513343**

(71) Anmelder: **Compagnie Européenne
d'Accumulateurs
92636 Gennevilliers Cédex (FR)**

(72) Erfinder:
• **Sielemann, Olaf
63636 Brachtal (DE)**

• **Niepraschk, Harald Dr.
63654 Büdingen (DE)**
• **Nemec-Losert, Peter
63697 Hirzenhain (DE)**

(74) Vertreter: **Weber, Dieter, Dr. et al
Weber, Dieter, Dr.,
Seiffert, Klaus, Dipl.-Phys.,
Lieke, Winfried, Dr.
Postfach 61 45
65051 Wiesbaden (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Bleiakkumulators**

(57) Ein Verfahren zur Herstellung eines Bleiakkumulators mit einem in Form eines thixotropen Gels vorliegenden Elektrolyten, der als wesentliche Bestandteile Schwefelsäure und einen Gelbildner umfaßt, unter Einbau der Elektrodenplatten und Separatoren in den Batteriekasten, Einfüllen von Schwefelsäure und Gelbildner in den Elektrolytraum und Verschließen des Batteriekastens ist dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst nach dem Einbau der Elektrodenplatten die gesamte für die erwünschte Elektrolytkonzentration erforderliche Schwefelsäuremenge in den Elektrolytraum einfüllt, nach der Formation der Elektrodenplatten ein wäßriges Kieselsol mit 15 bis 60 Gew.-% Feststoffanteil und einer spezifischen Oberfläche des Feststoffes von 100 bis 500 m²/g in solcher Menge zugibt, daß man eine Feststoffkonzentration des Elektrolyten, bezogen auf dessen Gesamtgewicht, von 3 bis 20 Gew.-% erhält, und sodann den Inhalt des Elektrolytraumes homogen durchmischt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bleiakкумуляtors mit einem Elektrolyten in Form eines thixotropen Gels, welches als wesentliche Bestandteile Schwefelsäure und einen Gelbildner umfaßt.

5 Solche Akkumulatoren sind lageunabhängig, auslaufsicher und wartungsfrei und bieten daher Vorteile gegenüber Bleiakkumulatoren mit flüssigem Elektrolyten.

Die DE-PS 3 521 200 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung solcher Bleiakkumulatoren, bei dem nach dem Einbau der Elektroden und Separatoren zunächst gelbildnerfreie Schwefelsäure eingegossen wird, um die Poren der Aktivmassen in den Elektroden sowie der Separatoren vollständig zu tränken und gegebenenfalls in den Poren der Elektroden noch vorhandene Formiersäure auszutauschen. Sodann wird der Überschuß dieses Füllelektrolyten durch Ausgießen vollständig entfernt, worauf der Elektrolytraum in einem zweiten Einfüllschritt mit dem als thixotropes Gel vorliegenden Elektrolyten gefüllt wird. Dieses Verfahren hat verfahrenstechnische Nachteile, da die Schwefelsäure nach dem ersten Einfüllschritt vollständig ausgegossen werden muß, was umständlich ist und häufig dazu führt, daß Reste des Füllelektrolyten im Elektrolytraum verbleiben und sich nach dem Einfüllen des thixotropen Gels mit diesem nur unvollständig vermischen und daher eine inhomogene Füllung des Elektrolytraumes ergeben. Außerdem ist das Einfüllen des außerhalb des Elektrolytraumes vorgefertigten thixotropen Gels umständlich, da es sich bereits beim Einfüllen aus der verflüssigten Form in die feste Form rückbilden kann.

Bei dem in der DE-OS 3 644 420 beschriebenen Verfahren werden zunächst die gereiften Platten im Batteriekasten mit gelfreier Schwefelsäure sulfatiert, so daß die gesamte für die Einstellung der Endsäuredichte des Betriebselektrolyten erforderliche Schwefelsäure als Bleisulfat in den Aktivmassen der Platten gespeichert wird, worauf die restliche Schwefelsäure ausgekippt werden muß, um anschließend ein Wasser-Gelbildnergemisch einzufüllen. Daran schließt sich dann die Formation der Platten an. Dieses Verfahren vermeidet zwar die umständliche Einfüllung des außerhalb des Batteriekastens hergestellten thixotropen Gels, nicht aber das Auskippen von überschüssiger Schwefelsäure der Sulfatierungsstufe. Auch dieses Verfahren birgt die Gefahr einer Inhomogenität des thixotropen Gels im Elektrolytraum.

25 In dem Verfahren der DE-OS 4 202 497 arbeitet man ebenfalls in zwei Schritten, wobei in einem ersten Schritt die Poren der Aktivmassen in den Elektroden und Separatoren mit gelbildnerfreier Schwefelsäure getränkt werden und anschließend in einem zweiten Schritt der Elektrolytraum mit dem als thixotropes Gel vorliegenden Elektrolyten aufgefüllt wird. In der ersten Einfüllstufe wird die gelbildnerfreie Schwefelsäuremenge so bemessen, daß kein freibeweglicher Elektrolyt in der Zelle vorhanden ist, so daß das Ausgießen von Schwefelsäure entfällt. Es ist aber schwierig, alle Poren zu füllen, ohne einen Schwefelsäureüberschuß in der ersten Einfüllstufe vorliegen zu haben, so daß das Verfahren kompliziert ist und häufig zu einer geschichteten und damit inhomogenen Füllung des Elektrolytraumes führt.

Ähnlich betrifft die EP-PS 0 374 187 ein zweistufiges Verfahren, bei dem zunächst die gereiften Platten nach dem Einbau in den Batteriekasten mit gelfreier Schwefelsäure benetzt und formiert werden, worauf die überschüssige Säure ausgekippt und durch eine Mischung von Alkalipolysilikatlösung mit Schwefelsäure geeigneter Konzentration ersetzt wird. Auch dieses Verfahren hat die obengeschilderten Nachteile zweistufiger Verfahren.

Die EP-OS 0 491 150 beschreibt ein Verfahren, bei dem unformierte Platten in den Batteriekasten eingebaut werden, wonach der Elektrolytraum mit der Gelbildner enthaltenden verdünnten Schwefelsäure aufgefüllt wird und sodann die Elektrodenplatten formiert werden. Dieses Verfahren ist zeitaufwendig und führt zu Inhomogenität des gelartigen Elektrolyten.

40 Gemäß der US-PS 4 687 718 werden ähnlich der DE-OS 3 644 420 zunächst die in den Batteriekasten eingebauten unformierten Platten mit Schwefelsäure geeigneter Konzentration benetzt, worauf die Säure ausgekippt und durch gelbildnerhaltige Schwefelsäure ersetzt wird. Anschließend erfolgt dann die Blockkastenformation.

Alle diese bekannten Verfahren erfolgen in zwei Schritten, was den Nachteil eines Hantierens mit Schwefelsäure an mehreren Stellen im Verfahrensablauf, eventuell mit zwischengeschalteten Reinigungsschritten einschließt und durch das erforderliche Auskippen von Schwefelsäure der ersten Einfüllstufe unvermeidlich zu einer Inhomogenität des thixotropen gelartigen Elektrolyten im Elektrolytraum führt.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung eines Bleiakкумуляtors mit einem als thixotropes Gel vorliegenden Elektrolyten zu bekommen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet, einfacher durchzuführen ist, insbesondere das Hantieren mit Schwefelsäure an mehreren Stellen im Verfahrensablauf und Inhomogenitäten im Elektrolytraum vermeidet. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Bleiakкумуляtors mit einem in Form eines thixotropen Gels vorliegenden Elektrolyten, der als wesentliche Bestandteile Schwefelsäure und einen Gelbildner umfaßt, unter Einbau der Elektrodenplatten und Separatoren in den Batteriekasten, Einfüllen von Schwefelsäure und Gelbildner in den Elektrolytraum und Verschließen des Batteriekastens ist dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst nach dem Einbau der Elektrodenplatten die gesamte für die erwünschte Elektrolytkonzentration erforderliche Schwefelsäuremenge in den Elektrolytraum einfüllt, nach der Formation der Elektrodenplatten ein wäßriges Kieselsol mit 15 bis 60 Gew.-% Feststoffanteil und einer spezifischen Oberfläche des Feststoffes von 100 bis 500 m²/g in solcher Menge zugeibt, daß man eine Feststoffkonzentration des Elektrolyten, bezogen auf dessen Gesamtgewicht, von 3 bis 20 Gew.-% erhält, und den Inhalt des Elektrolytraumes sodann homogen durchmischt.

Dieses Verfahren bietet gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen. Es erfordert kein Hantieren mit Schwefelsäure an mehreren Stellen im Verfahrensablauf und keine zwischengeschalteten Reinigungsschritte. Man bekommt eine homogene Zusammensetzung des thixotropen Gels im Elektrolytraum und eine gleichmäßige Reproduzierbarkeit der Elektrolytzusammensetzung in einer Produktionsreihe. Man vermeidet ein unerwünschtes Auskippen von Schwefelsäure aus der Batterie, kann die Elektrodenplatten durch Tankformation oder Blockkastenformation formieren und behält die Poren der Elektrodenplatten gelfrei, da der Gelbildner erst nach Benetzung der Platten mit Schwefelsäure zugegeben wird.

In an sich bekannter Weise kann zusammen mit dem als Gelbildner zugegebenen wäßrigen Kieselgel gegebenenfalls Orthophosphorsäure in einer Konzentration von 1,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten, zugesetzt werden, um die Zyklenfestigkeit des Akkumulators zu erhöhen. Das wäßrige Kieselgel wird zweckmäßig in solcher Menge zugegeben, daß die Feststoffkonzentration des Elektrolyten, bezogen auf dessen Gesamtgewicht, 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% beträgt.

Wenn hier davon die Rede ist, daß das wäßrige Kieselgel nach der Formation der Elektrodenplatten zugegeben wird, so schließt diese Formulierung sowohl eine Tankformation als auch eine Blockkastenformation der Elektrodenplatten ein. Im Falle der Tankformation werden die Platten vor dem Einbau außerhalb des Batteriekastens durch Behandlung mit Schwefelsäure formiert und in nassem oder trockenem Zustand in den Batteriekasten eingebaut, wonach die Gesamtmenge der erforderlichen Schwefelsäure geeigneter Dichte gelbildnerfrei eingefüllt wird.

Stattdessen kann auch eine Blockkastenformation der Elektrodenplatten erfolgen, indem unformierte, gereifte Platten in den Batteriekasten eingebaut werden und die Formation durch ein geeignetes Stromprogramm im Blockkasten nach Zugabe der gesamten erforderlichen, gelbildnerfreien Schwefelsäuremenge erfolgt. In diesem Fall ist es zweckmäßig, daß die zugesetzte Schwefelsäure 1,5 bis 20 g/l Natriumsulfat enthält, um die Löslichkeit des in den Platten enthaltenen Bleisulfats zu senken. Das Stromprogramm für die nachfolgende Formation im Blockkasten ist temperaturgeführt und verläuft zwischen 35 bis 65 °C, vorzugsweise bei etwa 45 ± 5 °C. Die erforderliche Formationszeit kann durch Kühlungsmaßnahmen, vorzugsweise mit Hilfe eines Wasserbades, reduziert werden. Nach Abschluß der Formation hat die in der Batterie befindliche gelfreie Schwefelsäure eine höhere Dichte als zu Beginn der Formation, und diese höhere Dichte ist von der Dichte der Schwefelsäure zu Beginn der Formation sowie vom verwendeten Stromprogramm abhängig.

Das Einfüllen sowohl der gelbildnerfreien Schwefelsäure als auch des flüssigen wäßrigen Kieselgels ist einfach und problemlos, da es sich in beiden Fällen um leichtbewegliche Flüssigkeiten handelt. In dem wäßrigen Kieselgel können leicht übliche Stoffe in kleineren Konzentrationen aufgelöst werden, ohne die Gießfähigkeit einzuschränken, wie die oben erwähnte Orthophosphorsäure zur Erhöhung der Zyklenfestigkeit, das erwähnte Natriumsulfat zur Senkung der Löslichkeit des Bleisulfats, zur Erhöhung der Leitfähigkeit und Tiefentladefestigkeit.

Das homogene Durchmischen des Inhalts des Elektrolytraumes ist eine wesentliche Maßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens, um den Gelbildner gleichmäßig im Elektrolyten zu verteilen. Dieses homogene Durchmischen erfolgt zweckmäßig durch Rotation der Batterie nach Verschließen der Ventilöffnungen. Zweckmäßig erfolgt diese Rotation des Akkumulators um seine waagerechte Achse während etwa 1 bis 10 min durch 1 - bis 100malige Umdrehung. Stattdessen, aber weniger bevorzugt, bekommt man eine homogene Durchmischung auch durch eine kurzzeitige Überladung des Akkumulators und die damit verbundene Gasbildung, welche ebenfalls zu einer homogenen Durchmischung und schnellen Gelbildung führt. Da jedoch verfahrenstechnisch eine solche Gasbildung unerwünscht sein kann, da die gebildeten Gase aus der Arbeitsumgebung entfernt werden müssen, ist das Rotieren mit geschlossenem Batteriekasten bevorzugt.

Beispiel

In einem Versuch wurde ein Akkumulator mit 12 V Nennspannung und einer Nennkapazität von 6,5 Ah verwendet. Der Akkumulator enthielt gereifte Platten und wurde mit 75 g/Zelle Schwefelsäure einer Konzentration von 38,0 Gew.-% und einem Gehalt von 7,0 g/l Na_2SO_4 gefüllt.

Nach der temperaturkontrollierten Blockkastenformation wurden dem Akkumulator 10,5 g/Zelle wäßriges Kieselgel mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% SiO_2 zugesetzt und nach provisorischem Verschluß der Einfüllöffnungen durch Rotation um die waagerechte Achse mit dem Elektrolyten in den Zellen des Akkumulators vermischt.

Nach Ersatz der provisorischen Verschlüsse durch die endgültigen Einsätze wurden die elektrischen Leistungsdaten des Akkumulators ermittelt. Zum Vergleich wurde ein herkömmlich hergestellter Akkumulator gleicher Kapazität und Nennspannung verwendet. Die ermittelten Werte können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

Entladestrom	% K_{Nenn} (12 V 6,5 Ah)	% K_{Nenn} (12 V 6,5 Ah herkömmlich)
I_{20}	105	105
$3,4 \cdot I_{20}$	90	90
$10 \cdot I_{20}$	70	70
$20 \cdot I_0$	58	55

Die spezifischen Leistungsdaten der aktiven Massen einzelner Platten der beiden Versuchsbatterien zeigen geringe Abweichungen, wie man der nachstehenden Tabelle entnehmen kann.

Entladung #	Spezifische Kapazität der positiven Masse (herkömmlich = 1)
1	1,02
2	1,00
3	1,00

Bei dem herkömmlich hergestellten Akkumulator wurde der Elektrolyt in Form eines thixotropen Gels außerhalb des Elektrolytraumes hergestellt und als Gel eingefüllt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Bleiakкумуляtors mit einem in Form eines thixotropen Gels vorliegenden Elektrolyten, der als wesentliche Bestandteile Schwefelsäure und einen Gelbildner umfaßt, unter Einbau der Elektrodenplatten und Separatoren in den Batteriekasten, Einfüllen von Schwefelsäure und Gelbildner in den Elektrolytraum und Verschließen des Batteriekastens, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zunächst nach dem Einbau der Elektrodenplatten die gesamte für die erwünschte Elektrolytkonzentration erforderliche Schwefelsäuremenge in den Elektrolytraum einfüllt, nach der Formation der Elektrodenplatten ein wäßriges Kieselgel mit 15 bis 60 Gew.-% Feststoffanteil und einer spezifischen Oberfläche des Feststoffes von 100 bis 500 m²/g in solcher Menge zugibt, daß man eine Feststoffkonzentration des Elektrolyten, bezogen auf dessen Gesamtgewicht, von 3 bis 20 Gew.-% erhält, und sodann den Inhalt des Elektrolytraumes homogen durchmischt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Inhalt des Elektrolytraumes durch Rotation des Akkumulators homogen durchmischt.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Akkumulator während 1 bis 10 min 1 - bis 100mal rotieren läßt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Inhalt des Elektrolytraumes durch kurzzeitige Überladung des Akkumulators und damit verbundene Gasbildung durchmischt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bereits formierte Platten in den Batteriekasten einbaut.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Formation der Platten im Batteriekasten nach Einfüllen der erforderlichen Schwefelsäuremenge durchführt.

EP 0 736 922 A1

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Schwefelsäure mit einem Gehalt von 1,5 bis 20 g/l Natriumsulfat einfüllt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zusammen mit dem wäßrigen Kiesel­sol 1,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten, Orthophosphorsäure zugibt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zusammen mit der Schwefel­säure oder dem wäßrigen Kiesel­sol übliche Zusatzstoffe, wie Natriumsulfat zugibt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das wäßrige Kiesel­sol in sol­cher Menge zugibt, daß die Feststoffkonzentration des Elektrolyten, bezogen auf dessen Gesamtgewicht, 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 3549

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP-A-0 272 474 (HAGEN BATTERIE AG) * Spalte 1, Zeile 29-33; Ansprüche 1-8 *	1,6-10	H01M10/10 H01M10/12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 221 (E-1540), 20.April 1994 & JP-A-06 020715 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO) * Zusammenfassung *	1,4,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 138 (E-503), 2.Mai 1987 & JP-A-61 277172 (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO) * Zusammenfassung *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 387 (E-566), 17.Dezember 1987 & JP-A-62 154476 (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO) * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			H01M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11.Juli 1996	Prüfer De Vos, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P04.00)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.